

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006716

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-005332
Filing date: 12 January 2005 (12.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 24 June 2005 (24.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 5 年 1 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 5 - 0 0 5 3 3 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

J P 2 0 0 5 - 0 0 5 3 3 2

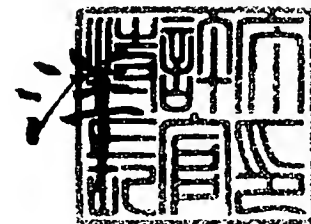
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 横 浜 ゴ ム 株 式 会 社

2 0 0 5 年 6 月 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P20040431
【提出日】 平成17年 1月12日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C08K 9/00
H01L 31/04
H01M 14/00

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 丸山 司

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004-121735
【出願日】 平成16年 4月16日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9801418

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(i) (a) 層状粘土鉱物及び／又は (b) 有機化層状粘土鉱物並びに (i i) イオン性液体を含んでなる光電変換素子用電解質。

【請求項 2】

前記有機化層状粘土鉱物 (i) (b) が層状粘土鉱物の交換無機イオンを有機オニウムイオンによって少なくとも一部イオン交換されたものである請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 3】

前記イオン性液体 (i i) が第 4 級アンモニウム塩類、イミダゾリウム塩類、ピリジニウム塩類及びピロリジニウム塩類からなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 又は 2 に記載の電解質。

【請求項 4】

透明導電膜と金属酸化物半導体多孔質膜からなる光電極と、この光電極に対向して配置される対向電極と、その光電極と対向電極との間に配される請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の電解質を電解質層として含んでなる光電変換素子。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の光電変換素子の金属酸化物半導体多孔質膜に光増感色素を担持させてなる色素増感太陽電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光電変換素子用電解質及びそれを用いた光電変換素子

【技術分野】

【0001】

本発明は光電変換素子用電解質及びそれを用いた光電変換素子に関し、更に詳しくは実質的に液洩れを生じない光電変換素子電解質及びそれを用いた光電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

実質的に有機溶剤を含まない固体又はゲル状の有機質電解質を光電気化学電池の電解質に用いることは知られている（例えば特許文献1参照）。

【0003】

【特許文献1】 特開2002-298935号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者らの知見によれば、光電変換素子の電解質として有機電解液を用いた場合には、長期使用時に揮発、枯渇により発電効果が低下してしまうという問題があり、また、電解質としてイオン性液体を用いた場合には、揮発や枯渇は防止できるものの、長期使用時に液洩れによる問題があった。

【0005】

従って、本発明の目的は、長期使用時の液洩れの問題を起すことなく、しかも従来のイオン性液体含有電解液を用いた光電変換素子と同等の性能を与える光電変換素子用電解質及びそれを用いた光電変換素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に従えば、(i)(a)層状粘土鉱物及び／又は(b)有機化層状粘土鉱物並びに(ii)イオン性液体を含んでなる光電変換素子用電解質が提供される。

【0007】

本発明に従えば、また、前記光電変換素子用電解質を、透明導電膜と金属酸化物半導体多孔質膜からなる光電極と、この光電極に対向して配置される対向電極との間に電解質層として配してなる光電変換素子が提供される。

【0008】

本発明に従えば、更に前記光電変換素子の金属酸化物半導体多孔質膜に光増感色素を担持させてなる色素増感太陽電池が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、(i)(a)層状粘土鉱物及び／又は(b)有機化層状粘土鉱物並びに(ii)イオン性液体から構成される、固体状又はゲル状などの非自由流動状の電解質を用いることにより、従来のイオン性液体からなる電解質を用いたのと同様の性能を有し、かつ液洩れのない光電変換素子を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

光電変換素子の中でも光起電力素子のひとつである太陽電池はクリーンな発電システムとして注目されている。特に、色素増感太陽電池は、スイスのグレッツェルらが開発したもので、有機系材料を使う太陽電池の中では光電変換効率がよく、シリコン系太陽電池と比較すると製造コストが安いなどの利点があり、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている。図1に本発明に従った色素増感太陽電池の代表的な構成の一例を示す。色素増感型太陽電池の代表的な例としては、ルテニウム錯体色素増感型二酸化チタン太陽電池が挙げられる。以下、このルテニウム錯体色素増感型二酸化チタン太陽電池を例にとり電池の構成を説明すると、図1に示すように、ガラスなどの透明基板1の一面透明導電膜2（例

例えば、スズをドーブした酸化インジウム（ITO）膜）を設け、その上に、酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素（例えばルテニウム錯体色素）が担持された酸化物半導体多孔質膜3が形成され、透明基板1、透明導電膜2及び酸化物半導体多孔質膜3が光電極4を構成している。この光電極4に対向して対向電極5が配置されており、これらの光電極4と対向電極5との間に、本発明の電解質から構成される電解質層6が設けられる。

【0011】

この色素増感太陽電池においては、太陽光などの光が透明基板1側から入射されると、光電極4と対向電極5との間に起電力が生じ、光電極4から対向電極5に電子が流れ、発電が行われる。図2にも示すように、対向電極5は、金属板などの導電性基板又はガラス板などの非導電性基板7上に白金、金、炭素などの導電膜を形成したものあるいはガラス板などの非導電性基板7上にITOなどの導電性金属酸化物膜、白金、金、炭素などの導電膜を順次積層したものが用いられる。特に白金は対向電極5から電解質6への電子移動を円滑に行える触媒作用が大きいので、白金薄膜8を有する対向電極5が多く用いられている。

【0012】

本発明によれば、光電変換素子用の電解質として、(i)(a)層状粘土鉱物及び／又は(b)有機化層状粘土鉱物並びに(ii)イオン性液体を含む固体状又はゲル状などの非自由流動性の電解質を用いる。有機化層状粘土鉱物をイオン性液体の組成比にはいわゆる液状（自由流動性）にならなければ特に限定はないが、光電変換素子としての性質及び液洩れの阻止の観点からすれば、(i)(a)層状粘土鉱物及び／又は(b)有機化層状粘土鉱物／(ii)イオン性液体（重量比）が0.01/100～70/100であるのが好ましく、0.05/100～50/100であるのが更に好ましい。

【0013】

本発明において使用することができ、また有機化層状粘土鉱物(i)(b)を製造するに際して使用することができる層状粘土鉱物(i)(a)としては、ケイ酸四面体が2次元シート状に結合したフィロケイ酸塩の使用が好ましく、具体的には、例えばモンモリロナイト、パンデライト、サボナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、ステブンスサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やパーミキュライト等のパーミキュライト系粘土鉱物、ムスコバイト、フロコバイトなどのマイカなどの、天然又は合成の粘土鉱物をあげることができる。これらのうち、水中で膨潤し、陽イオン交換能を有するスメクタイト系粘土鉱物、膨潤性マイカなどの使用が好ましい。これら層状粘土鉱物の陽イオン交換量は、10～300ミリ当量/100gのものが好ましい。本発明では、特に、クニミネ工業の天然モンモリロナイト（商品名クニピアF）、コープケミカルの合成膨潤性雲母（商品名ソマシフME-100）、合成スメクタイト（ルーセントタイトSWN、SWF）が好適に用いられる。

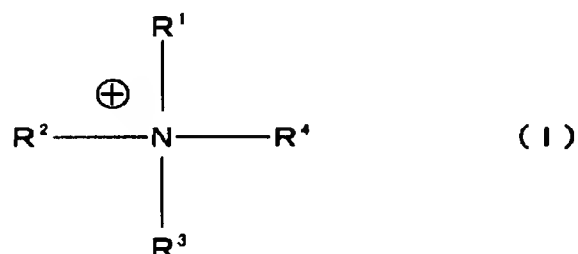
【0014】

本発明において使用することができる有機化層状粘土鉱物(i)(b)は一般的な層間の陽イオン交換を行なうことで得ることができる。例えば前述のような粘土鉱物の水系スラリーに有機オニウムイオンを添加し、攪拌下反応を完了した後、濾過洗浄乾燥することによって得ることができる。ここで有機オニウムイオンとは、酸素、硫黄、窒素などの様な孤立電子対をもつ元素を含む化合物において、これらの孤立電子対にプロトン又は他の陽イオン型の試薬などが配位結合して生じた有機オニウム化合物から発生したイオンである。有機オニウムイオンとしては、層状粘土鉱物の交換無機イオンが有機オニウムイオンで置換された有機化層状粘土鉱物が、下記イオン性液体に分散、増粘可能となるものであれば特に限定されないが、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、オキシニウムイオン、スルホニウムイオン等がある。このうちアンモニウムイオンが最も一般的であり、好ましくは第4級アンモニウムイオンであり、具体的には、脂肪族アンモニウムイオン、ビリジニウムイオン、キノリニウムイオン、イミダゾリウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピペリジニウムイオン、ペタイン類、レシチン、カチオン染料（色素）等を例示できる。

。好ましくは下記式（I）に示す脂肪族アンモニウムイオンであり、例えばヒドロキシポリオキシエチレントリアルキルアンモニウム、ヒドロキシポリオキシプロピレントリアルキルアンモニウム、ジ（ヒドロキシポリオキシエチレン）ジアルキルアンモニウム、ジ（ヒドロキシポリオキシプロピレン）ジアルキルアンモニウム等が挙げられる。有機オニウムイオンを含む有機オニウム塩は、例えば Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 OH^- 、 CH_3COO^- 、 CH_3SO_3^- 等のアニオンよりなる塩を挙げることができる。本発明の有機化層状粘土鉱物を調整するための有機オニウム塩としては、市販品（例えばライオン（株）製エソカードシリーズ、旭電化工業（株）製アデカコールCCシリーズ）を用いることができる。本発明の有機化層状粘土鉱物は、市販品（例えばコープケミカル社製のルーセントタイトSEN、SPN等）を用いることもできる。

【0015】

【化1】



【0016】

（式中、 R^1 は炭素数1～30の炭化水素基、 R^2 、 R^3 はポリオキシエチレン基（ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ ）、ポリオキシプロピレン基（ $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n-\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ ）又は炭素数1～10の炭化水素基、 R^4 はポリオキシエチレン基（ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ ）又はポリオキシプロピレン基（ $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n-\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ ）、 $n=1\sim50$ を示す。）

【0017】

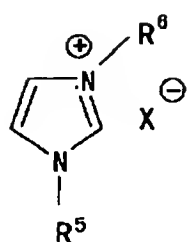
本発明に従って層状粘土鉱物を有機オニウムイオンで有機化するための有機化条件には特に限定はないが、好ましくは層状粘土鉱物の陽イオン交換容量に対して、有機オニウムイオン0.3～2.0倍量、更に好ましくは0.5～1.5倍量を、好ましくは10～95℃の温度で反応させることによって有機化するのが好ましい。

【0018】

本発明において使用するイオン性液体には特に限定はなく、従来からの電解質として使用されている任意のイオン性液体を用いることができる。具体的には大野弘幸編「イオン性液体—開発の最前線と未来—」CMC出版（2003）、「イオン性液体の機能創製と応用」エヌ・ティー・エス（2004）等に記載されている第4級アンモニウム塩類、イミダゾリウム塩類、ピリジニウム塩類、ピロリジニウム塩類、ピペリジニウム塩類等（塩としては、例えば I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 等のアニオンよりなる塩を挙げることができる）が挙げられる。好ましいイオン性液体としては、脂肪族4級アンモニウム塩類、イミダゾリウム塩類、ピリジニウム塩類、ピロリジニウム塩類であり、特に好ましいのは、下記式（II）に示すイミダゾリウム塩類である。

【0019】

【化2】



(II)

【0020】

(式中、 R^5 はメチル基又はエチル基、 R^6 は炭素数1～8の炭化水素基、 X は I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $N(CN)_2^-$ 等のアニオンを示す。)

【0021】

なお、本発明の電解質において、有機化層状粘土鉱物を使用する場合には、あらかじめ合成した有機化層状粘土鉱物と上記イオン性液体を混合することによって調整してもよいが、上記層状粘土鉱物、有機オニウム塩、イオン性液体とを配合し、有機化層状粘土鉱物の調製と同時に電解質の調整を行っても良い。

【0022】

本発明の(i)層状粘土鉱物及び／又は有機化層状粘土鉱物と(ii)イオン性液体とからなる電解質を光電変換素子用電解質として用いる場合、レドックス対を併用することが好ましい。レドックス対は、特に限定はされず、ヨウ素／ヨウ化物イオン、臭素／臭化物イオンなどを用いることができる。例えば、ヨウ素と LiI 、 NaI 、 KI 等の金属ヨウ化物、ヨウ素と4級イミダゾリウム化合物のヨウ化物塩、4級ピリジニウム化合物のヨウ化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ化物塩などのヨウ素／ヨウ化物イオン対や臭素と $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 KBr 等の金属臭化物、臭素と4級イミダゾリウム化合物の臭化物塩、4級ピリジニウム化合物の臭化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物の臭化物塩などの臭素／臭化物イオン、フェロシアン酸塩ーフェリシアン酸塩、フェロセナーフェリシニウム塩等の金属錯体、ジスルフィド化合物とメルカプト化合物の硫黄化合物、ヒドロキノンとキノンなどが挙げられる。好ましくは、ヨウ素とヨウ化物塩のレドックス対が好ましい。これらレドックス対は、単独でも2種以上混合して用いても良い。

【0023】

本発明に係る電解質には、前記必須成分に加えて、(i)層状粘土鉱物及び／又は有機化層状粘土鉱物と(ii)イオン性液体とからなる固体状又はゲル状の電解質を液状化しない程度までの溶媒を用いてもよい。用いる溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル類、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル等のエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、シアノエチルエーテル等のニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン極性溶媒類等が挙げられる。また、これら溶媒は単独でも2種類又はそれ以上を併用してもよい。

【0024】

また、光電変換素子の短絡電流を向上させる目的で無機塩を添加してもよい。好ましい無機塩としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属塩であり、具体的にはヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、トリフルオロ酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸ナトリウム、チオシアン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン

酸リチウム、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド等が挙げられ、単独でも2種類以上を併用してもよい。また、光電変換素子の開放電圧を向上させる目的でビリジン類、ベンズイミダゾール類を添加してもよく、具体的には、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ブチルビリジン等のアルキルビリジン類、メチルイミダゾール、エチルイミダゾール、プロピルイミダゾール等のアルキルイミダゾール類が挙げられる。その添加量にも特に限定はなく、本発明の目的を損わない限り、従前通りとすることができる。

【0025】

以下、図1に示す光電変換素子及び色素増感太陽電池について説明する。

光電極4は、透明基板1と透明導電膜2と酸化物半導体多孔質膜3により構成されている。透明基板1は、ガラス板、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレンスルフィド、環状オレフィンポリマー、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、トリアセチルセルロースなどの樹脂基板を用いることができ、光透過性が良好なものが良い。

【0026】

透明導電膜2は、アンチモンやフッ素がドーブされた酸化スズ、アルミニウムやガリウムがドーブされた酸化亜鉛、スズがドーブされた酸化インジウム等の導電性金属酸化物が挙げられる。導電膜の厚さは、好ましくは0.01~10 μ m程度である。導電膜を設けるための方法も従来通りとすることができ、例えば塗布法、スパッタリング法、真空蒸着法、スプレーパイロリシス法、化学気相成長法(CVD)、ゾルゲル法等が挙げられる。

【0027】

酸化物半導体多孔質膜3は、酸化物半導体微粒子の分散液を透明導電膜2上に塗布することによって得られる。酸化物半導体微粒子としては、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ等が挙げられ、単独又は2種以上混合して用いても良い。酸化物半導体微粒子の分散液は、上記半導体微粒子と分散媒をサンドミル、ビーズミル、ボールミル、3本ロールミル、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ヘンシェルミキサー、ジェットミル等の分散機で混合することにより得られる。また、分散液中の微粒子の再凝集を防ぐために、アセチルアセトン、塩酸、硝酸、界面活性剤、キレート剤などを添加しても良い。また、分散液の増粘を目的としてポリエチレンオキシドやポリビニルアルコールなどの高分子、セルロース系の増粘剤など、各種増粘剤を添加することもできる。

半導体微粒子分散液として市販品(昭和電工(株)製酸化チタンペーストSP100, SP200)を用いることも可能である。半導体微粒子の分散液を透明導電膜に塗布する方法としては、例えば公知の湿式成膜法を用いることができる。湿式成膜法としては、特に制限はなく例えば、ディッピング法、スピンコーティング法、キャストリング法、ダイコート法、ロールコート法、ブレードコート法、バーコート法等が挙げられる。

【0028】

また、酸化物半導体微粒子の分散液を透明導電膜上に塗布後、微粒子間の電子的なコンタクトの向上、透明導電膜との密着性の向上、膜強度の向上を目的として加熱処理、化学処理、プラズマあるいはオゾン処理を行うことが好ましい。加熱処理の温度としては、好ましくは40℃~700℃であり、より好ましくは40℃~650℃である。また、処理時間としては特に制限はないが、通常は10~24時間程度である。化学処理としては、四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理、カルボン酸誘導体を用いた化学吸着処理、三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理等が挙げられる。

【0029】

また、上記酸化物半導体多孔質膜3に光増感色素を担持させた光電変換素子が色素増感太陽電池である。光増感色素としては、可視光領域及び/又は赤外光領域に吸収を持つ色素であれば特に限定されなく、金属錯体または有機色素等を用いることができる。具体的には、ビリジン構造やタービリジン構造などの配位子が配位したルテニウム錯体色素、ボルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キ

サンテン系色素等を用いることができる。担持させる方法に特に制限はないが、上記色素を例えば水、アルコール類に溶解させ、色素溶液に上記多孔質膜3を浸漬又は色素溶液を上記多孔質膜に塗布することにより担持される。

【0030】

光電極4の対向電極である電極5は、例えば金属；表面に導電膜を有するガラス又は樹脂基板等などを用いることができる。金属としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン等の金属などを用いることができる。樹脂基板としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリイミド、トリアセチルセルロースなどを用いることができる。表面に設ける導電膜としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン等の金属、酸化ルテニウム、アンチモンやフッ素がドーパされた酸化スズ、アルミニウムやガリウムがドーパされた酸化亜鉛、スズがドーパされた酸化インジウム等の導電性金属酸化物、炭素等が挙げられる。導電膜の厚さは、好ましくは0.01~10 μ m程度である。導電膜を設けるための方法も従来通りとすることができ、例えば塗布法、スパッタリング法、真空蒸着法、スプレーバイロリシス法、化学気相成長法(CVD)、ゾルゲル法等が挙げられる。

【0031】

また、対向電極5として、上記基板上に導電性高分子膜を形成させた電極及び導電性高分子フィルム電極を用いてもよい。導電性高分子としては、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等が挙げられる。基板上に導電性高分子膜を形成させる方法は、通常湿式成膜法として知られているディッピング法やスピンコーティング法等を用いて、高分子分散液から基板上に導電高分子膜を形成することができる。導電性高分子分散液としては、特願2003-349793号出願及び特願2004-105439号出願で開示したポリアニリン分散液や市販品であるバイترونP(バイエル社製ポリチオフェン誘導体水分散液)、アクアセーブ(三菱レイヨン(株)製ポリアニリン誘導体水溶液)等を用いることができる。また、基板が上記導電基板である場合、上記手法に加えて電解重合法によっても基板上に導電性高分子膜を形成させることができる。導電性高分子フィルム電極は、電解重合法によって電極上に形成された導電性高分子フィルムを電極から剥離した自立性フィルム又は導電性高分子分散液から通常湿式成膜法として知られているキャスト法やスピンコーティング法等を用いて形成された自立性フィルム等を用いることもできる。ここで言う導電性高分子分散液は、導電性高分子微粒子が溶媒中に分散している状態と導電性高分子が溶媒中に溶解している状態とが混在しているものを、便宜上導電性高分子溶液としている。

【実施例】

【0032】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0033】

有機化クレイの調製

水4リットルに分散させた層状粘土鉱物合成スメクタイト(コープケミカル社製、ルーセントタイトSWN)100gに塩化ポリオキシエチレンアルキルメチルアンモニウム(ライオン製、エソカードC/25)157gを加え、85℃で3時間攪拌を行った。反応終了後、得られた沈殿物を濾過、水洗浄、乾燥することにより有機化クレイを得た。

【0034】

イオン性液体(1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド)の調製

トルエン中、1-メチルイミダゾール(41.1g)とヨウ化プロピル(85.1g)を75℃、10時間攪拌を行った。反応終了後、トルエン層とイオン性液体層の2層に分離した。反応溶液からトルエン層を除去後、トルエンを真空留去させることにより目的とする1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド(120.4g)を得た。

【0035】

1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドの調製

トルエン中、1, 2-ジメチルイミダゾール (48.1 g) とヨウ化プロピル (85.1 g) を75℃、10時間攪拌を行った。反応終了後、室温まで冷却して形成された粗結晶を回収した。トルエンとイソプロパノールの混合溶媒にて再結晶を行い真空下で乾燥することにより1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド (126.3 g) を得た。

【0036】

ポリアニリントルエン分散液の調製

トルエン100 gにアニリン2 g、ドデシルベンゼンスルホン酸2.8 g、ポリアクリル酸誘導体 (アビシア社製、ソルスパス26000) 0.5 g、ドデカンチオール0.1 gを溶解させた後、塩酸水溶液 (濃度6 mol/L) 3.6 mLを溶解させた蒸留水50 gを加えた。この混合溶液を5℃以下に冷却した後、過硫酸アンモニウム5 gを溶解させた蒸留水30 gを加えた。5℃以下の温度を保ちながら、5時間酸化重合させ、その後、トルエン50 g、ついでメタノール水混合溶媒 (水/メタノール=2/3) (重量比) を加え攪拌を行った。攪拌終了後、有機 (トルエン) 層と水層に分離した反応溶液のうち、水層のみを除去することによりポリアニリントルエン分散液を得た。分散液を一部採取し、トルエンを真空留去したところ、分散液中に2.5重量% (アニリン含有量1.3重量%) 含まれていることがわかった。

【0037】

電解質1~3の調製

電解質1

層状粘土鉱物ルーセントタイトSWN (コープケミカル (株) 製合成スメクタイト) 790 mgと、前記式 (I I) において、 $R^5 = CH_3$ 、 $R^6 = C_3H_7$ 及び $X = I$ のイオン性液体1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド10 mLを攪拌混合した後、遠心分離し、遠心分離によって得られたゲル状沈殿物に下記表 I に示す量のヨウ化リチウム、ヨウ素、4-tert-ブチルピリジンを添加し、攪拌混合することにより電解質1を得た。

【0038】

電解質2

水とアセトニトリルの混合溶液 (体積比1:2) に膨潤分散させたルーセントタイトSWN (790 mg) にイオン性液体1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド10 mLを添加した。室温で攪拌した後、水アセトニトリル混合溶液を真空留去することによりゲル状物質を得た。得られたゲル状物質にヨウ化リチウム、ヨウ素、4-tert-ブチルピリジンを所定量添加し電解質2を得た。

【0039】

電解質3

イオン性液体1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド10 mLに、ヨウ化リチウム、ヨウ素、4-tert-ブチルピリジンを所定量添加し、攪拌混合することにより電解質3を得た。

【0040】

【表 1】

表 1

電解質番号	1 〔クレイゲル電解質〕 (遠心分離)	2 〔クレイゲル電解質〕 (分散調製品)	3 (イオン性液体電解質)
層状粘土鉱物 ^{*1}	790mg	790mg	—
イオン性液体 ^{*2}	10mL	10mL	10mL
ヨウ化リチウム ^{*3}	0.13 g	0.13 g	0.13 g
ヨウ素 ^{*4}	0.38 g	0.38 g	0.38 g
ブチルピリジン ^{*5}	0.68 g	0.68 g	0.68 g

【0041】

表 1 脚注

*1：コープケミカル（株）製合成スメクタイト（ルーセントタイト SWN）

*2：上で調製したイオン性液体

*3：シグマアルドリッチ（株）より入手

*4：関東化学薬品（株）より入手

*5：関東化学薬品（株）より入手

【0042】

実施例 1～2 及び比較例 1光電極の作製

透明導電性ガラス基板（日本板硝子社製、導電膜がフッ素をドーブした酸化スズ、シート抵抗 $8 \Omega/\square$ ）表面に、二酸化チタン粉末（P25、平均粒径 25 nm、デグサ社製）とアセチルアセトン、蒸留水、および界面活性剤（TritonX100、Acros Organics社製）とを乳鉢で混合して作製したペーストを塗布、乾燥後、 460°C で 45 分間焼結することにより、透明導電性ガラス基板上に多孔質酸化チタン薄膜を形成させた。この多孔質酸化チタン薄膜を有するガラス基板をルテニウム錯体色素（シスー（ジチオシアナート）-N, N'-ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシリックアシッド）ルテニウム（II）錯体）のエタノール溶液（濃度 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ）に 12 時間浸漬させた。アセトニトリルで洗浄後、暗所、窒素気流下で乾燥することにより多孔質酸化チタン薄膜に増感色素を担持させ、光電極として用いた。

【0043】

対向電極の作製

透明ガラス基板（日本板硝子（株）製、導電面がフッ素をドーブをした酸化スズ、シート抵抗 $8 \Omega/\square$ ）表面にスパッタリング法で厚さ約 100 nm の白金薄膜を形成させ、この電極を対向電極として用いた。

実施例 1

作製した光電極に電解質 1 を塗りつけ、これと対向電極とを重ね合わせた後、クリップで固定することにより実施例 1 の電池（電解質 1 を使用）を得た。

実施例 2

電解質 1 の代わりに電解質 2 を用いた以外は実施例 1 と同じ方法で塗りつけ、これと対向電極とを重ね合わせた後、クリップで固定することにより実施例 2 の電池（電解質 2 を使用）を得た。

比較例 1

電解質 1 の代わりに電解質 3 を用いた以外は実施例 1 と同じ方法で塗りつけ、これと対

向電極とを重ね合わせた後、クリップで固定することにより比較例1の電池（電解質3を使用）とした。

【0044】

上記実施例1及び2並びに比較例1の電池に、図2に示すように、光電極側から500Wキセノンランプの光を照射（強度100mW/cm²）し、デジタルソースメーター（ケースレーインスツルメンツ社製）で電流電圧特性を評価した。結果を表11に示す。

【0045】

【表2】

表 11

例番号	電解質番号	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)
実施例1	電解質1	10.6	0.59
実施例2	電解質2	10.9	0.60
比較例1	電解質3	7.3	0.57

【0046】

表11に示すように、層状粘土鉱物とイオン性液体とからなる電解質1（実施例1）及び電解質2（実施例2）は電解質3（比較例1）と比較して短絡電流、開放電圧が大きくなることがわかった。また1週間後、比較例1のイオン性液体電解質を用いた電池では、ガラス電極を張り合わせた隙間から電解液の一部が漏れ出しているのが観察された。

【0047】

電解質4～7の調製

表111に示す配合成分を混合することによって以下の4種類の電解質4～6を調製した。

【0048】

電解質4

790mgの有機化クレイ1をアセトニトリル10mLに膨潤分散した後、イオン性液体1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド10mLを添加した。室温で6時間攪拌した後、アセトニトリルを真空留去することにより、イオン性液体と有機化層状粘土鉱物からなるゲル状物質を得た。このゲル状物質にヨウ化リチウム0.13g、ヨウ素0.38g、4-tert-ブチルピリジン0.68gを添加し、攪拌混合することにより電解質4を調製した。

【0049】

電解質5

有機化クレイ1の替わりに790mgのルーセントタイトSPN（コープケミカル社製）を用いる以外は電解質4を調製する方法と同じ方法で電解質5を調製した。

【0050】

電解質6

3-メトキシプロピオニトリル10mLに1,2-ジメチルー3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド0.8g、ヨウ化リチウム0.13g、ヨウ素0.12g、4-tert-ブチルピリジン0.68gを添加し、攪拌混合することにより電解質6を得た。

【0051】

【表 3】

表III

電解質番号	4	5	6
有機化クレイ ^{*1}	790mg	—	—
有機化クレイ ^{*2}	—	790mg	—
イオン性液体 ^{*3}	10mL	10mL	—
3-メトキシプロピオニトリル ^{*4}	—	—	10mL
1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド	—	—	0.8 g
ヨウ化リチウム ^{*5}	0.13 g	0.13 g	0.13 g
ヨウ素 ^{*6}	0.38 g	0.38 g	0.12 g
4-tert-ブチルピリジン ^{*7}	0.68 g	0.68 g	0.68 g

【0052】

*1：上で調製した有機化クレイ

*2：有機化層状粘土鉱物ルーセントタイトSPN（コープケミカル（株）より入手）

*3：上で調製したイオン性液体

*4：東京化成工業（株）より入手

*5：シグマアルドリッチ（株）より入手

*6：関東化学薬品（株）より入手

*7：関東化学薬品（株）より入手

【0053】

実施例3～5及び比較例2～3実施例3

作製した光電極に電解質4を塗りつけ、これと対向電極と重さね合わせた後、クリップで固定することにより実施例3の電池（電解質4を使用）とした。

【0054】

実施例4

電解質4の代わりに電解質5を用いた以外は実施例3と同じ方法で電池を作製し、実施例4の電池（電解質5を使用）とした。

【0055】

実施例5

ポリアニリントルエン分散液を透明導電性ガラス基板（日本板硝子（株）製、導電膜がフッ素ドーブした酸化スズ、シート抵抗 $8\Omega/\square$ ）表面に塗布後、真空乾燥することによりポリアニリン膜を形成させた。ポリアニリン薄膜の膜厚は、標準例の白金膜と同程度とした。この電極を対向電極とした以外は実施例3と同じ方法で電池を作製し、実施例5の電池とした。

【0056】

比較例2

電解質4のかわりに電解質3を用いた以外は実施例3と同じ方法で電池を作製し、比較例2の電池（電解質3を使用）とした。

【0057】

比較例3

作製した光電極と対向電極を重ね合わせ、クリップで2箇所固定した。両電極間の間隙に調製した電解質6を注入して比較例3の電池（電解質6を使用）とした。

【0058】

上記実施例 3～5 及び比較例 2～3 の電池に、図 2 に示すように、光電極側から 500 W キセノンランプの光を照射（強度 100 mW/cm^2 ）し、デジタルソースメータ（ケースレーインストルメンツ社製）で電流、電圧を測定した。また、電池を室温で 1 週間放置後、光照射し電流、電圧測定を行った。初期値及び 1 週間放置後の測定結果を表 I V に示す。

【0059】

【表 4】

表 IV

例番号	電解質番号	電池作製時		作製後 1 週間	
		短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)
実施例 3	電解質 4	11.1	0.59	11.0	0.58
実施例 4	電解質 5	11.6	0.60	11.7	0.61
実施例 5	電解質 4	11.2	0.60	11.1	0.60
比較例 2	電解質 3	7.1	0.57	7.0	0.56
比較例 3	電解質 6	14.1	0.72	0.003	0.32

【0060】

有機化層状粘土鉱物とイオン性液体を混合して調製した電解質 4 及び 5 を用いた実施例 3～5 の電池は、イオン性液体を用いた電解質 3 を用いた比較例 2 の電池と比較して短絡電流、開放電圧が大きくなることがわかった。また、測定終了後、比較例 2 の電池では、ガラス電極を張り合わせた隙間から電解液の一部が漏れ出しているのが観察された。一方、電解質 6 を用いた比較例 3 の電池は、電池作製時には電解質 4～5 を用いた実施例 3～5 の電池よりも短絡電流、開放電圧ともに大きかったが、電池作製 1 週間後には、電解液が揮発してしまい発電できなくなった。これに対して、実施例 3～5 の電池には 1 週間後においても全く異常が認められなかった。以上の結果から、本発明の有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液から調製した電解質 1 は、光照射時の短絡電流、開放電圧が大きく、電極間からの漏れがない、安定性に優れた色素増感太陽電池を提供する。

【産業上の利用可能性】

【0061】

以上の通り、本発明では、イオン性液体と層状粘土鉱物及び／又は有機化層状粘土鉱物とを混合してゲル状物質を調製し、このゲル状物質を電解質とする色素増感太陽電池を作製することにより、イオン性液体を含む電解液の電池と同等の性能を示しながら、液洩れはなく、また、室温で 1 週間放置後も発電効率の低下はなく耐久性にすぐれている。一方、メトキシプロピオニトリルを用いた電解質では、液洩れのための、電解液が枯渇し、電流値が減少した。以上のことから、本発明に従って、イオン性液体と層状粘土鉱物及び／又は有機化層状粘土鉱物とからなる非自由流動性物質を電解質に用いた本発明では、液洩れを防止し、安全性、耐久性に優れた電池を提供することができ、優れた光電変換性能を長期にわたり維持することのできる色素増感太陽電池などとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図 1】色素増感太陽電池の構成の一例を示す図面である。

【図 2】実施例等で用いた電池の構成を示す図面である。

【符号の説明】

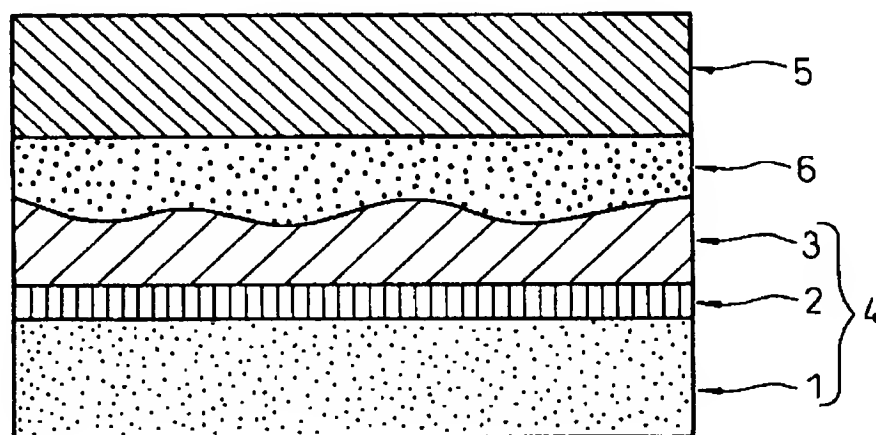
【 0 0 6 3 】

- 1 透明基板
- 2 透明導電膜
- 3 氧化物半導體多孔質膜
- 4 光電極
- 5 對向電極
- 6 電解質層

【書類名】 図面

【図 1】

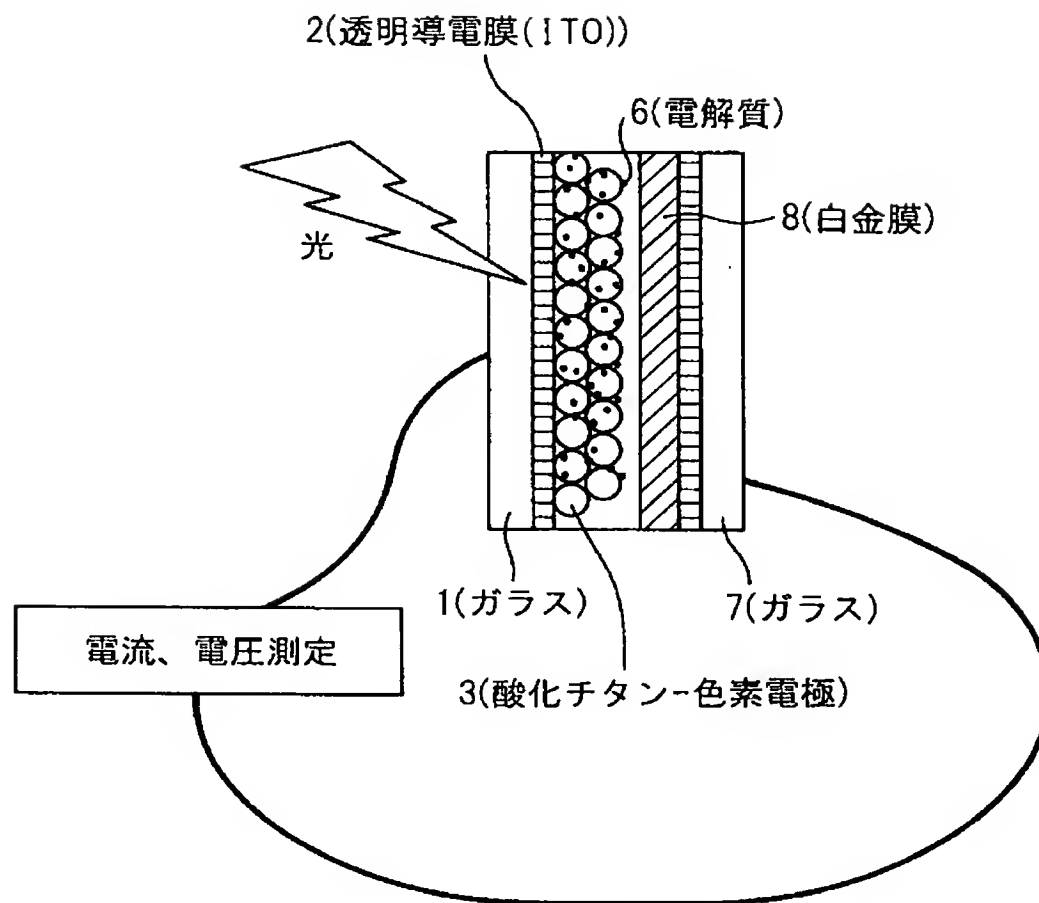
図 1



- 1…透明基板
- 2…透明導電膜
- 3…酸化物半導体多孔質膜
- 4…光電極
- 5…対向電極
- 6…電解質層

【図 2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン性液体を電解質として用いた場合と同等の性能を示す、液洩れを防止した光電変換素子用電解質の提供。

【解決手段】 (i) (a) 層状粘土鉱物及び／又は (b) 有機化層状粘土鉱物並びに (ii) イオン性液体を含んでなる光電変換素子用電解質並びにそれを用いた光電変換素子。

【選択図】 図 1

出願人履歴

0 0 0 0 0 6 7 1 4

19900807

新規登録

東京都港区新橋5丁目36番11号

横浜ゴム株式会社